

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-65450

(43)公開日 平成5年(1993)3月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 D 127/06	P F E	9166-4 J		
5/00	P P F	6904-4 J		
5/08	P Q A	6904-4 J		
	P Q F	6904-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-254507

(22)出願日 平成3年(1991)9月6日

(71)出願人 000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目1番1号

(71)出願人 000108111

セメダイン株式会社

東京都品川区東五反田4丁目5番9号

(72)発明者 小松 泰典

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内

(72)発明者 鈴木 英治

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内

(74)代理人 弁理士 石原 誠二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 塩化ビニルプラスチゾル組成物

(57)【要約】

【目的】 塩化ビニルプラスチゾル組成物として、各種の被着体、特に中塗塗面、上塗塗面に対する接着性に優れたものとする。

【構成】 塩化ビニルプラスチゾルの組成物として、少なくともポリ塩化ビニル樹脂、可塑剤、無機質充填材を含有し、更に、接着付与剤及びジメチルジチオカルバミン酸第二鉄を含有するようにした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともポリ塩化ビニル樹脂、可塑剤、無機質充填材を含有してなる塩化ビニルプラスチゾル組成物であって、更に接着付与剤とジメチルジチオカルバミン酸第二鉄を含有することを特徴とする塩化ビニルプラスチゾル組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車の床裏等に防錆用として用いられる塗料、即ちアンダーコートとして好適に用いられる塩化ビニルプラスチゾル組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、自動車の耐用年数の延長、更に防錆性要求水準の向上等により、自動車の床裏、サイドシール、フューエルタンク、フロントエプロン、タイヤハウス等に塩化ビニルプラスチゾル系アンダーコート又は耐チッピング塗料を、例えばエアレス塗装装置により塗装する技術が知られている。

【0003】耐チッピング性能とは、自動車走行中の路面にある小石、砂利等が飛ばされて車体に衝突すること(チッピング)により生ずる自動車外装の損傷及びこの傷が下地に至った場合の錆の広がりを抑制する性能をいう。

【0004】従来公知の塩化ビニルプラスチゾル(PVCゾル)は、耐チッピング性能が不足していたので、本出願人等は、先にPVCゾルの塗膜強度を向上させると共に、塗膜の密着強度を向上させるための接着付与剤を含有することにより、激しいチッピングによる塗膜切れ、剥落に対して抵抗力を持たせたPVCゾル組成物について出願した。

【0005】しかしながら前記組成物は、各種の被着体、特にソリッド系塗料やアクリルメタリック系塗料を用いた中塗塗面、上塗塗面への接着性が不良である。

【0006】従って、電着塗膜上への塗布が必須であり、本組成物の適用可能な塗装ラインが限定されていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記した従来技術の問題点を解消するために鋭意研究を重ねた結果発明されたもので、各種の被着体、特に中塗塗面、上塗塗面に対する接着性に優れた塩化ビニルプラスチゾル組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記した課題を解決するため、本発明は、少なくともポリ塩化ビニル樹脂、可塑剤、無機質充填材を含有してなる塩化ビニルプラスチゾル組成物であって、更に、接着付与剤とジメチルジチオカルバミン酸第二鉄を含有するものである。

【0009】本発明の主たる構成成分であるポリ塩化ビ

ニル樹脂としては、従来、PVCゾルに使用されている塩化ビニル樹脂であれば特に限定されないが、特に高強度の塗膜物性を得るために塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体を組成物全重量に対して25~45wt%、好ましくは30~40wt%使用する。この使用量が45wt%を越えると、粘度・粘性の増加により作業性、特にスプレー性が悪くなる。この使用量が25wt%に満たないと、常温及び耐寒時での耐チッピング性が低下する。

【0010】上記塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の重合度は1500~2100が好適であり、1700~2000がさらに好適である。重合度が2100を越えると、加熱硬化特性が悪くなり塗膜強度が不足して耐チッピング性が劣る。重合度が1500に満たないと、高い塗膜強度が得られないため耐チッピング性が劣ってしまう。

【0011】また、上記酢酸ビニル樹脂の含有量は4.0~10.0%が好適であり、さらに7.0~9.0%がさらに好適である。含有量が10.0%を越えると、経時粘度変化が大きくなり、作業性を損なう。含有量が4.0%に満たないと、加熱硬化特性が悪く耐チッピング性が劣る。

【0012】可塑剤としては、フタル酸エステル、二塩基酸エステル、リン酸エステル、トリメリット酸エステル、ポリエステル等があるが、好ましくは、フタル酸エステルを組成物全重量に対して25~45wt%使用する。この使用量が45wt%を越えると、塗膜が柔らかくなりすぎ耐チッピング性が劣る。使用量が25wt%に満たないと、耐寒時の耐チッピング性が劣る。

【0013】フタル酸エステルは単独で使用することもできるが、二次可塑剤として脂肪族二塩基酸エステルを0~15wt%の範囲で併用することもできる。この脂肪族二塩基酸エステルとしてはアジピン酸エステルが好ましいが、コハク酸エステル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステル、テトラヒドロフタル酸エステル等を用いることもできる。

【0014】これらの脂肪族二塩基酸エステルは、単独で添加してもよいし、互いに混合して添加してもよい。脂肪族二塩基酸エステルの使用量が15wt%を越えると、加熱硬化特性が悪くなり、高い耐チッピング性が得られない。また、加熱硬化時の熱によって揮発する成分もあるので、肉やせ、黄変等の問題が生ずる。

【0015】なお、脂肪族二塩基酸エステルを併用する場合、フタル酸エステルと脂肪族二塩基酸エステルの使用量の総計は、25~45wt%とするのが好適である。

【0016】無機質充填材は、組成物全重量に対して5~20wt%使用する。この使用量が20wt%を越えると、作業性、特にスプレー性の低下、耐チッピング性の低下等が生じて好ましくない。5wt%に満たないと、作業性、特にスプレー性、垂れ性が悪化してしま

う。

【0017】一般的に、無機質充填材としては、表面処理炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、クレー等が知られているが、表面処理炭酸カルシウムを用いるのが最も好ましく、また、表面処理炭酸カルシウムに他の無機質充填剤を配合して使用することもできる。

【0018】接着付与剤としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ブロックドイソシアネート樹脂等をあげることができるが、いずれも単独又は組合せで使用可能である。

【0019】このうち、ブロックドイソシアネートの使用が好ましい。この使用量は組成物全重量に対して1.0~10.0wt%、好ましくは2.5~8.0wt%である。使用量が1.0wt%未満の場合、塗膜の接着性が著しく低下する。10.0wt%を越えると作業性、特にスプレー性が悪化する。

【0020】更に必須成分として、ジメチルジチオカルバミン酸第二鉄を添加する。ジメチルジチオカルバミン酸第二鉄は組成物全重量に対して0.5~3wt%を使用する。

【0021】使用量が0.5wt%に達しないと本発明の効果を達成できず、また3wt%を越えると本発明の効果は達成できるが、コスト的に不利となる。ジメチルジチオカルバミン酸第二鉄以外のジメチルジチオカルバミン酸塩では、本発明の効果を達成することはできない。

【0022】本発明の塩化ビニルプラスチゾル組成物には、上記した必須の成分以外に次のような任意の成分を必要に応じて添加することが可能である。

【0023】本発明の塩化ビニルプラスチゾル組成物の軽量化を図るために、有機及び/又は無機バルーンを添加すればよい。

【0024】例えば、有機バルーンとしては、中空樹脂粉末を塗料全重量に対して0.3~4.0wt%、好ましくは0.4~3.0wt%使用する。この中空樹脂粉末としては、アミノ樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリロニトリル樹脂、シリコーン樹脂、塩化ビニリデン・アクリロニトリル共重合樹脂等があるが、特に軽量化効果と耐熱性の点で塩化ビニリデン・アクリロニトリル共重合樹脂が好ましい。

【0025】この使用量が4.0wt%を越えると、塗膜強度が不足して耐チッピング性が損なわれる。使用量が0.3wt%に満たないと、比重が下がらず軽量化に寄与しない。

【0026】また、中空樹脂粉末の表面がタルク、酸化チタン、炭酸カルシウム等でコーティングされた中空状充填材も使用できる。この場合の添加wt%は、樹脂成分の重量に換算した量である。

【0027】本発明に使用する中空樹脂粉末の粒径は、

200μm以下であり、好ましくは80μm以下である。粒径が200μmを越えると使用の際にパターン幅のバラツキが生じ、更にはエアレススプレーで塗布する場合ガン詰まり等が生じるので好ましくない。なお、この中空樹脂粉末の粒径は、細かい程その性能がよいものである。

【0028】また、無機バルーンとしては、ガラスバルーン等を利用することができる。

【0029】安定剤として、鉛塩類、金属石鹼類、有機スズ化合物等を用いることができる。

【0030】着色剤として、酸化チタン、カーボンブラック等を使用することができる。

【0031】吸湿剤として、CaO、Al₂O₃、CaCl₂を添加する。

【0032】チクソ剤として、含水珪酸、無水珪酸、有機ペントナイト等を添加してもよい。

【0033】粘度調整剤として、各種溶剤、例えば、パラフィン系溶剤、ナフテン系溶剤、アロマティック溶剤等を用いることができる。

【0034】その他、塩化ビニルプラスチゾル組成物に通常用いられている増粘剤、発泡防止剤等の添加剤をさらに添加することもできる。

【0035】本発明の塩化ビニルプラスチゾル組成物を調製するには、前記ポリ塩化ビニル樹脂を可塑剤中に分散し、続いて充填剤、接着付与剤等を必要量添加・混合する等の公知の方法により行えばよい。

【0036】本発明の塩化ビニルプラスチゾル組成物を使用するには、例えば、公知のエアレススプレー等で噴霧するか、又はハケ等によって塗布することにより行うことができる。この塗布膜厚は、所望に応じて選択することができるが、300~800μm程度あれば充分である。

【0037】

【発明の効果】以上述べたごとく、本発明の塩化ビニルプラスチゾル組成物は、各種被着体、電着塗面は勿論、特に中塗塗面、上塗塗面に対する接着性に優れていると共に、比較的低温の焼付でも十分な接着力が得られるので、種々の塗装ライン構成に対応でき、自動車の床裏等に防錆用として用いられるアンダーコートとして極めて好適である。

【0038】

【実施例】以下に本発明の実施例を挙げて説明する。

【0039】実施例1

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体（重合度1900、酢酸ビニル含量8.0%）40wt%、フタル酸エステル33.3wt%、表面処理炭酸カルシウム15.7wt%、酸化カルシウム2.0wt%、ブロックドイソシアネート（アルキルフェノールブロックドイソシアネート、NCO（%）=3.2%）8.0wt%、ジメチルジチオカルバミン酸第二鉄1.0wt%をニーダーミキ

サーを使用して混合分散した。

【0040】ついで、減圧下(80MMHg)以下にて脱泡、攪拌処理し、濾過機(エレメント60メッシュ)を使用して、濾過して、組成物を調製した。得られた組成物を用いて、各種の性能試験を行い、その結果を表1に示した。

【0041】表1の試験結果から明らかなごとく、得られた組成物は、電着塗面は勿論、中塗塗面、上塗塗面に対する接着性が優れ、塗布作業性が良好で、優れた防錆性・耐久性を備えており、自動車の床裏等に防錆用として用いられるアンダーコートとして極めて好適であることが確認できた。

【0042】実施例2

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体(重合度1900、酢酸ビニル含量8.0%)40wt%、フタル酸エステル33.3wt%、表面処理炭酸カルシウム15.7wt%、酸化カルシウム2.0wt%、ブロックドイソシアネート(アルキルフェノールブロックドイソシアネート、NCO(%)=3.2%)8.0wt%を実施例1と同様に処理して組成物を調製した。得られた組成物を用いて、各種の性能試験を行い、その結果を表1に示した。

【0043】表1の試験結果から明らかなごとく、得られた組成物は、電着塗面は勿論、中塗塗面、上塗塗面に対する接着性が優れ、塗布作業性が良好で、優れた防錆性・耐久性を備えており、自動車の床裏等に防錆用として用いられるアンダーコートとして極めて好適であることが確認できた。

【0044】実施例3

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体(重合度1900、酢酸ビニル含量8.0%)40wt%、フタル酸エステル33.3wt%、表面処理炭酸カルシウム15.1wt%、酸化カルシウム2.0wt%、樹脂バルーン(中空樹脂粉末(塩化ビニリデン・アクリロニトリル共重合樹脂、松本油脂製薬(株)商品名マイクロスフェア-F-80)0.6wt%、ブロックドイソシアネート(アルキルフェノールブロックドイソシアネート、NCO(%)=3.2%)8.0wt%、ジメチルジチオカルバミン酸第二鉄1.0wt%を実施例1と同様に処理して組成物を調製した。得られた組成物を用いて、各種の性能試験を行い、その結果を表1に示した。

【0045】表1の試験結果から明らかなごとく、得られた組成物は、電着塗面は勿論、中塗塗面、上塗塗面に対する接着性が優れ、塗布作業性が良好で、優れた防錆性・耐久性を備えており、自動車の床裏等に防錆用として用いられるアンダーコートとして極めて好適であることが確認できた。

【0046】比較例1

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体(重合度1900、酢酸ビニル含量8.0%)40wt%、フタル酸エステル33.3wt%、表面処理炭酸カルシウム16.7wt%、酸化カルシウム2.0wt%、ブロックドイソシアネート(アルキルフェノールブロックドイソシアネート、NCO(%)=3.2%)8.0wt%を実施例1と同様に処理して組成物を調製した。得られた組成物を用いて、各種の性能試験を行い、その結果を表1に示した。

【0047】表1の試験結果から明らかなごとく、得られた組成物は、塗布作業性、貯蔵安定性が良好であり、電着塗面に対する接着性も良好であるが、中塗塗面及び上塗塗面に対する接着性が極めて不良であることが確認できた。

【0048】比較例2

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体(重合度1900、酢酸ビニル含量8.0%)40wt%、フタル酸エステル33.3wt%、表面処理炭酸カルシウム16.7wt%、酸化カルシウム2.0wt%、ブロックドイソシアネート(アルキルフェノールブロックドイソシアネート、NCO(%)=3.2%)4.0wt%、エポキシ樹脂(ビスフェノールAタイプ、エポキシ当量:950)3.8wt%、潜在性硬化剤(ジシアジアミド)0.2wt%、ジメチルジチオカルバミン酸第二鉄1.0wt%を実施例1と同様に処理して組成物を調製した。得られた組成物を用いて、各種の性能試験を行い、その結果を表1に示した。

【0049】表1の試験結果から明らかなごとく、得られた組成物は、塗布作業性、貯蔵安定性が良好であり、電着塗面に対する接着性も良好であるが、中塗塗面及び上塗塗面に対する接着性が極めて不良であることが確認できた。

【0050】比較例3

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体(重合度1900、酢酸ビニル含量8.0%)40wt%、フタル酸エステル33.3wt%、表面処理炭酸カルシウム16.7wt%、酸化カルシウム2.0wt%、エポキシ樹脂(ビスフェノールAタイプ、エポキシ当量:950)7.5wt%、潜在性硬化剤(ジシアジアミド)0.5wt%を実施例1と同様に処理して組成物を調製した。得られた組成物を用いて、各種の性能試験を行い、その結果を表1に示した。

【0051】表1の試験結果から明らかなごとく、得られた組成物は、塗布作業性、貯蔵安定性が良好であり、電着塗面に対する接着性も良好であるが、中塗塗面及び上塗塗面に対する接着性が極めて不良であることが確認できた。

【0052】比較例4

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体(重合度1900、酢酸ビニル含量8.0%)40wt%、フタル酸エステル

33. 3 wt%、表面処理炭酸カルシウム 15. 7 wt%、酸化カルシウム 2. 0 wt%、ブロックドイソシアネート（アルキルフェノールブロックドイソシアネート、NCO (%) = 3. 2%) 8. 0 wt%、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛 1. 0 wt%を実施例1と同様に処理して組成物を調製した。得られた組成物を用いて、各種の性能試験を行い、その結果を表1に示した。

【0053】表1の試験結果から明らかなごとく、得られた組成物は、塗布作業性、貯蔵安定性が良好であり、電着塗面及び中塗塗面に対する接着性も良好であるが、上塗塗面に対する接着性が極めて不良であることが確認できた。

【0054】比較例5

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体（重合度1900、酢酸ビニル含量8. 0%）40 wt%、フタル酸エステル 33. 3 wt%、表面処理炭酸カルシウム 15. 7 wt%、酸化カルシウム 2. 0 wt%、ブロックドイソシアネート（アルキルフェノールブロックドイソシアネート、NCO (%) = 3. 2%) 8. 0 wt%、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛 1. 0 wt%を実施例1と同様に処理して組成物を調製した。得られた組成物を用いて、各種の性能試験を行い、その結果を表1に示した。

【0055】表1の試験結果から明らかなごとく、得られた組成物は、塗布作業性、貯蔵安定性が良好であり、電着塗面及び中塗塗面に対する接着性も良好であるが、上塗塗面に対する接着性が極めて不良であることが確認できた。

【0056】比較例6

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体（重合度1900、酢酸ビニル含量8. 0%）40 wt%、フタル酸エステル 30

33. 3 wt%、表面処理炭酸カルシウム 15. 7 wt%、酸化カルシウム 2. 0 wt%、ブロックドイソシアネート（アルキルフェノールブロックドイソシアネート、NCO (%) = 3. 2%) 8. 5 wt%、ジブチルスズアセテート 0. 5 wt%を実施例1と同様に処理して組成物を調製した。得られた組成物を用いて、各種の性能試験を行い、その結果を表1に示した。

【0057】表1の試験結果から明らかなごとく、得られた組成物は、塗布作業性、貯蔵安定性が良好であり、電着塗面及び中塗塗面（140°C×10分）に対する接着性も良好であるが、中塗塗面（130°C×10分）及び上塗塗面に対する接着性が極めて不良であることが確認できた。

【0058】比較例7

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体（重合度1900、酢酸ビニル含量8. 0%）40 wt%、フタル酸エステル 33. 3 wt%、表面処理炭酸カルシウム 15. 7 wt%、酸化カルシウム 2. 0 wt%、ブロックドイソシアネート（ケトオキシムブロックドイソシアネート、NCO (%) = 4. 8%) 7. 0 wt%、ボリアミド樹脂（アミン価400）2. 0 wt%を実施例1と同様に処理して組成物を調製した。得られた組成物を用いて、各種の性能試験を行い、その結果を表1に示した。

【0059】表1の試験結果から明らかなごとく、得られた組成物は、塗布作業性、貯蔵安定性が良好であり、電着塗面及び中塗塗面に対する接着性も良好であるが、上塗塗面に対する接着性が極めて不良であることが確認できた。

【0060】

【表1】

	実施例			比較例						
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7
作業性	○	△	○	○	△	×	○	○	○	△
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○
伸び率 (%)	270	250	250	270	250	230	270	270	270	200
引張強さ (kg/cm ²)	35	37	35	35	37	40	35	35	35	40
接着性 (130°C×10分)										
電着塗板	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
中塗塗板	○	○	○	×	×	×	△	△	×	○
上塗塗板(ツリック)	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×
上塗塗板(メタリック)	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×
接着性 (140°C×10分)										
電着塗板	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
中塗塗板	○	○	○	△	△	△	○	○	○	○
上塗塗板(ツリック)	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×
上塗塗板(メタリック)	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×

【0061】表1における各種の試験方法は、JASO
-M-306-88（社団法人自動車技術会、昭和63
年3月30日改正、自動車規格、アンダーボデーコーテ
ィング）に規定された次の各方法によった。

* 【0062】作業性：5-6、貯蔵安定性：5-2、伸
び率：5-7、引張強さ：5-7、接着性：5-23。
【0063】接着性の評価は、○：非常に良好、△：良
好、×：悪い、である。

フロントページの続き

(72)発明者 植木 光彦
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内

(72)発明者 池原 健一
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内
(72)発明者 鎌田 孝義
三重県鈴鹿市郡山町572-21

(72)発明者 居原 理
三重県鈴鹿市平田1丁目9-1

(72)発明者 中田 富雄
東京都品川区東五反田4丁目5番9号 セ
メダイン株式会社内
(72)発明者 青木 俊幸
東京都品川区東五反田4丁目5番9号 セ
メダイン株式会社内